

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

Classification internationale :

N° 1.171.235
C 08 f

Compositions polymérisables à base de copolymères de méthacrylate de méthyle/époxydes.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 15 avril 1957, à 15^h 57^m, à Paris.
Délivré le 29 septembre 1958. — Publié le 23 janvier 1959.

La présente invention concerne des compositions polymérisables à base de copolymères de méthacrylate de méthyle/époxydes.

Selon l'invention, la demanderesse fournit des compositions polymérisables qui comprennent un copolymère de méthacrylate de méthyle avec de 1 à 15 % en poids d'un composé époxy éthénoidé polymérisable, un plastifiant polymère, un agent de rétification pour le composé époxy et un solvant.

Le composé éthénoidé polymérisable copolymérisé avec le méthacrylate de méthyle est de préférence le méthacrylate de glycidyle. On peut avoir recours à d'autres composés époxy, comprenant l'acrylate de glycidyle, le crotonate de glycidyle, le glycidyl allyl éther.

On peut avoir recours à de faibles proportions de composés éthénoides polymérisables dans le polymère, par exemple, des esters acryliques ou des esters méthacryliques (autres que méthyle).

Le plastifiant des compositions polymérisables de la présente invention est de préférence un polyester mixte liquide formé par la condensation d'un glycol, d'un acide aliphatique dicarboxylique et d'un acide aromatique monocarboxylique et facultativement aussi d'un acide aliphatique monocarboxylique ou de mélanges de ceux-ci, ainsi que le décrit plus complètement le brevet français n° 1.118.477 du 17 décembre 1953. Ainsi, le plastifiant peut être, par exemple, un polyester mixte liquide formé à partir de l'éthylène glycol, du 1:2-propylène glycol, du diéthylène glycol ou du 1:3-butylène glycol, et de l'acide succinique, glutarique, adipique, méthyladipique, pimélique ou subérique, et de l'acide benzoïque, tolue ou chorobenzoïque, et facultativement de l'acide laurique, palmitique, stéarique ou oléique ou de mélanges des acides gras dérivés d'huiles végétales ou animales ou d'acides de la colophane.

L'agent de rétification pour le composé époxy peut être un catalyseur pour la rétification simple des groupes époxy, ou il peut être un composé polyfonctionnel qui rétifie le composé époxy par réaction avec deux groupes époxy sur deux molécules

séparées. Certains catalyseurs peuvent également agir en partie à titre de composés polyfonctionnels de rétification. A titre de catalyseur, on peut avoir recours à diverses substances basiques. Ces catalyseurs varient énormément en ce qui concerne leur réactivité. Un catalyseur particulièrement efficace est la triamine tertiaire 2:4:6-tri(diméthylaminoéthyl)phénol. D'autres excellents catalyseurs sont les produits de condensation des biguanides avec des polyalkylène polyamines, par exemple le produit de condensation de la phénylbiguanide avec la tétraméthylène pentamine. D'autres catalyseurs amino primaires, secondaires et tertiaires auxquels on peut avoir recours comprennent la diéthylène-triamine, la 2,5-di-(diméthylaminométhyl)-quinoline, la N: N-diméthylcyclohexylamine, la N:diméthylbenzylamine, la N: N: N': N'-tétraméthylhexaméthylénediamine, la 2-(diméthylaminométhyl)-cyclohexanone, la phényl 2-(diméthylamino)-éthyl cétone, le di-[2-(di-éthylamino)éthyl] adipate, la N-éthylhexaméthylénemine, l'hexaméthylénemine, et la N-méthylbenzylamine.

D'autres catalyseurs basiques auxquels on peut avoir recours comprennent des hydroxydes d'ammonium quaternaires, par exemple l'hydroxyde de benzyl triméthylammonium.

Selon leur stabilité à la chaleur, les hydroxydes d'ammonium quaternaires peuvent être actifs comme tels ou en vertu des amines tertiaires qui se forment par décomposition. D'autres sels d'ammonium quaternaires facilement décomposables, qui se décomposent au chauffage pour donner des amines tertiaires, peuvent être également utilisés, par exemple les carbonates d'ammonium quaternaires ou les sels d'acides carboxyliques ou de phénols, par exemple l'acétate de benzyltriméthylammonium; ou toute autre substance qui se décompose au chauffage ou par réaction avec les époxydes pour donner des matières basiques, par exemple des sels d'amine, tels que le sel de pipéridine et l'acide pentaméthylénedithiocarbamique.

A titre de composé polyfonctionnel pour rétifier le composé époxy, on peut avoir recours à des

x - 41371

Prix du fascicule : 100 francs.

BEST AVAILABLE COPY

polyamines, par exemple le diéthylène triamine, l'hexaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la triglycol diamine, la bis-hexaméthylène diamine, le 1 : 6-diamino-6-méthylheptane, des diphenols, par exemple le bis-(4-hydroxyphényl)diméthyl méthane, le bis-(4-hydroxyphényl)méthyl éthyl méthane, le bêta : bêta - bis-(4-hydroxyphényl)-delta-méthylpentane, des acides dicarboxyliques, par exemple l'acide adipique, des polyamides, en particulier celles provenant d'acides dimérisés, par exemple l'huile de graine de soja condensée à l'aide de polyamines.

A titre de solvant des compositions de polymérisation, on peut avoir recours par exemple au xylène, au butanol, aux cétones telles que la méthyl éthyl cétone, à des esters tels que l'acétate d'éthyle ou à des mélanges de ceux-ci.

La quantité de plastifiant utilisée dans les compositions peut être comprise entre 5 % et 100 % du poids du copolymère.

On peut préparer des compositions polymérisables en mélangeant les ingrédients dans un ordre quelconque, de préférence en ajoutant le plastifiant à la solution du copolymère, puis en ajoutant l'agent de rétification. Elles sont utiles à titre de compositions de revêtement pour être appliquées sur des surfaces par pulvérisation ou à la brosse, suivi d'étuvage à une température comprise entre 60 et 120 °C. On peut inclure également d'autres ingrédients généralement utilisés dans des compositions de revêtement, par exemple des pigments tels que le bioxyde de titane, des oxydes de fer, etc.

L'invention est illustrée mais non limitée par les exemples suivants dans lesquels les parties sont en poids :

Exemple 1. — On peut obtenir la base de pigment suivante en broyant ensemble dans un broyeur à boulets :

Solution copolymère de méthacrylate de méthyle/glycidyle (95/5) : 100 parties;

Adipate de polypropylène modifié par l'acide benzoïque : 50 parties;

Xylène : 180 parties;

Butanol : 20 parties;

Bioxyde de titane rutile : 75 parties.

Après la dispersion du pigment, on ajoute 6 parties de diéthylène triamine. Après application sur le métal, on étuve pendant trois quarts d'heure à 120 °C pour effectuer la polymérisation. Le revêtement ainsi obtenu présente un bon brillant et une bonne résistance à l'altération.

On prépare comme suit le copolymère de méth-

acrylate de méthyle/glycidyle utilisé dans cet exemple :

On agite un mélange de 95 parties de méthacrylate de méthyle, 5 parties de méthacrylate de glycidyle, 2,5 parties d'alpha : alpha'-azodiisobutyronitrile et 60 parties de xylène, et on le chauffe à 90 °C pendant une heure, à l'expiration de laquelle on élève la température à 115 °C pendant 16 heures encore. On ajoute 65 parties de xylène et on laisse la solution refroidir.

Exemple 2. — On répète l'exemple 1, mais en appliquant 100 parties de copolymère de méthacrylate de méthyle/acrylate de glycidyle (95/5) au lieu du copolymère de méthacrylate de méthyle/glycidyle.

Le revêtement ainsi obtenu possède une bonne adhérence au métal et un bon brillant.

On prépare comme suit le copolymère de méthacrylate de méthyle/acrylate de glycidyle utilisé dans cet exemple :

On agite un mélange de 116 parties de méthacrylate de méthyle, 7 parties d'acrylate de glycidyle, 4 parties d'azodiisobutyronitrile et 84 parties de xylène, et on le chauffe à 90-110 °C pendant une heure, à l'expiration de laquelle on chauffe le mélange pendant 15 heures à 110-120 °C. On ajoute 45 parties de xylène et on laisse la solution refroidir.

RÉSUMÉ

Compositions polymérisables caractérisées par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Elles comprennent un copolymère de méthacrylate de méthyle avec de 1 à 15 % en poids d'un composé époxy éthénoïde polymérisable, un plastifiant polymère, un agent de rétification pour le composé époxy et un solvant;

2° Le composé époxy éthénoïde polymérisable est le méthacrylate de glycidyle;

3° Le plastifiant polymère est un polyester mixte liquide formé par la condensation d'un glycol, d'un acide aliphatique dicarboxylique et d'un acide aromatique monocarboxylique, et facultativement aussi d'un acide aliphatique monocarboxylique ou de mélanges de ceux-ci;

4° La quantité de plastifiant utilisée est comprise entre 5 % et 100 % du poids du copolymère.

Société dite :
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES Limited.

Par procuration :
SIMONNOT, RAYUY & BLUNDELL.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.